

Diego de Azevedo

Caracterização fotofísica do polímero luminescente
Poly-3-Diethyl-butylsulfonate-hexyl-thiophene
(P3DEBAHT) em solução e sua interação com
diferentes surfactantes

Mestrado em Química ou Química
Departamento de Química

FCTUC

18/06/2013



Diego de Azevedo

**CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DO POLÍMERO
LUMINESCENTE POLY-3-DIETHYL-
BUTYLSULFONATE-HEXYL-THIOPHENE
(P3DEBAHT) EM SOLUÇÃO E SUA INTERAÇÃO COM
DIFERENTES SURFACTANTES**

Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química

Prof. Hugh D. Burrows

Co-orientador: Telma Costa

06/2013

Universidade de Coimbra

Índice

Abreviações	ii
Introdução	1
• Polímeros conjugados.....	1
• Polieletrólitos-Conjugado.....	4
• Surfactantes	5
Procedimento experimental	6
• Espectroscopia UV/Visível.....	8
• Condutividade elétrica.....	8
Resultados e Discussão	9
• Caracterização do polímero	9
• Efeito com cosolvente	10
• Estudo com surfactantes	12
○ Análise do perfil dos espectros.....	12
○ Análise da intensidade dos espectros em função da concentração de surfactante	13
○ Rendimento quântico de fluorescência.....	16
• Condutividade elétrica.....	17
Conclusões	21
Referências	22

Abreviações

C₁₂E₅ : Pentaetilenoglicol monododecil éter

CAC: Concentração de agregação crítica

CAPB: Cocoamidopropil betaína

CMC: Concentração micelar crítica

CPE: polieletrólito conjugado (do inglês “conjugated polyelectrolyte”)

CTAB: brometo de hexadeciltrimetilamónio

DMPC: Dimiristoilfosfatidilcolina (do inglês “2-Dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphocholine”)

DTAC: cloreto de dodeciltrimetilamónio

LED: Diodos emissores de luz (do inglês “Light Emitting Diode”)

M_n : massa molar numérica média

M_w: massa molar ponderal média

OTAB: brometo de octiltrimetilamónio

P3DEBAHT: Poly-3-Diethyl-butylsulfonate-hexyl-thiophene

PVA: Polivinil Álcool

PPV: poli(p-fenileno vinileno)

SDS: dodecil sulfato de sódio

SOS: octil sulfato de sódio

STS: tetradecil sulfato de sódio

Introdução

A caracterização fotofísica de um polieletrólito conjugado (CPE = “conjugated polyelectrolytes”) em solução é uma etapa fundamental para compreender suas propriedades físicoquímicas. Uma vez entendido como esse material se comporta é possível otimizar a estrutura química e o processamento em dispositivos eletrônicos fotovoltaicos e sensores.

A compreensão do sistema a ser estudado envolve uma série de conhecimentos em química, física e eletrônica. Para o escopo desse projeto, que abrange a caracterização do polímero em solução e na presença de surfactantes, os entendimentos de química e física são prioridades e serão esses temas brevemente abordados nesse capítulo, divididos didaticamente em: Polímeros Conjugados, Polieletrólitos e Surfactantes.

- **Polímeros conjugados**

Polímeros são macromoléculas constituídas por unidades de repetição que se estendem por toda a cadeia. Essas unidades de repetição são pequenas moléculas bifuncionais denominadas monômeros. O grau de polimerização de um polímero se refere ao tamanho das cadeias e por consequência sua massa molar. A massa molecular do polímero pode ser dada em termos de massa molar numérica média (M_n) ou massa molar ponderal média (M_w); o índice de polidispersividade é dado pela razão M_w/M_n .

Um polímero preparado de um único monômero é um homopolímero, enquanto aquele com duas ou mais unidades de repetição é chamado de copolímero. Os copolímeros podem ser aleatórios, alternados ou em bloco. Quanto às cadeias um polímero, elas podem ser linear, ramificado ou em rede. Polímeros com cadeia em rede são formados por ligações covalentes entre cadeias lineares ou ramificadas. A formação dessas ligações cruzadas impede que o material seja fundido e moldado. Há então os polímeros termoplásticos, que podem ser fundidos e moldados e os termorígidos, os quais não podem.¹

As moléculas conjugadas são aquelas em que há uma alternância entre ligações simples e dupla carbono-carbono. A sobreposição dos orbitais π das duplas ligações permitem uma deslocalização dos elétrons no sistema conjugado todo por efeito de ressonância. Quanto maior for a conjugação na molécula, menor é a diferença de energia entre os níveis energéticos $\pi \rightarrow \pi^*$ e maior será o comprimento de onda de absorção e emissão da molécula.²

Um polímero conjugado é um polímero semicondutor em que seus monômeros possuem ligações simples e duplas alternadas entre carbono-carbono. Os orbitais π dos monômeros da cadeia polimérica compõem a banda de condução desse polímero e os orbitais π^* compõem a banda de valência,

que permitem a mobilidade de cargas pela cadeia polimérica (elétrons e buracos).³

A conjugação pode estar apenas na unidade monomérica ou dependendo da conformação do polímero pode se estender por um trecho da cadeia do polímero. O comprimento de conjugação dentro da cadeia polimérica, ou seja, o número de unidades monoméricas que compartilham elétrons deslocalizados, depende da própria estrutura polimérica, da rigidez e da conformação da cadeia.⁴ Assim, as propriedades de luminescência desses polímeros dependem em grande parte do ambiente químico em que eles se encontram; se o polímero está em solução depende por exemplo da polaridade do solvente, da concentração do polímero, da temperatura; no estado sólido, o tipo de processamento do filme, da espessura, entre outros, são fatores importantes.

O interesse de estudo desses materiais provém da possibilidade de ajustar a estrutura molecular polimérica para se obter as propriedades optico-eletrônicas, de flexibilidade e a processabilidade desejada para esses materiais. Acoplada a essas vantagens, tem-se em mente o desenvolvimento de dispositivos de baixo custo, leves e flexíveis, como LEDS, monitores, biosensores, transistores e células solares.⁵

O primeiro polímero conjugado estudado com propriedades de eletroluminescência foi o poli(p-fenileno vinileno) (PPV) em 1990.³ O dispositivo possuía uma eficiência quântica interna de apenas 0,01%. Derivados do PPV e outros polímeros foram desenvolvidos a partir daí e com vantagens sobre esse primeiro, tais como o aumento da solubilidade em alguns solventes e o maior rendimento quântico em dispositivos. Atualmente existe uma série de polímeros utilizados em diodos eletroluminescentes; alguns exemplos são ilustrados na Figura 1.

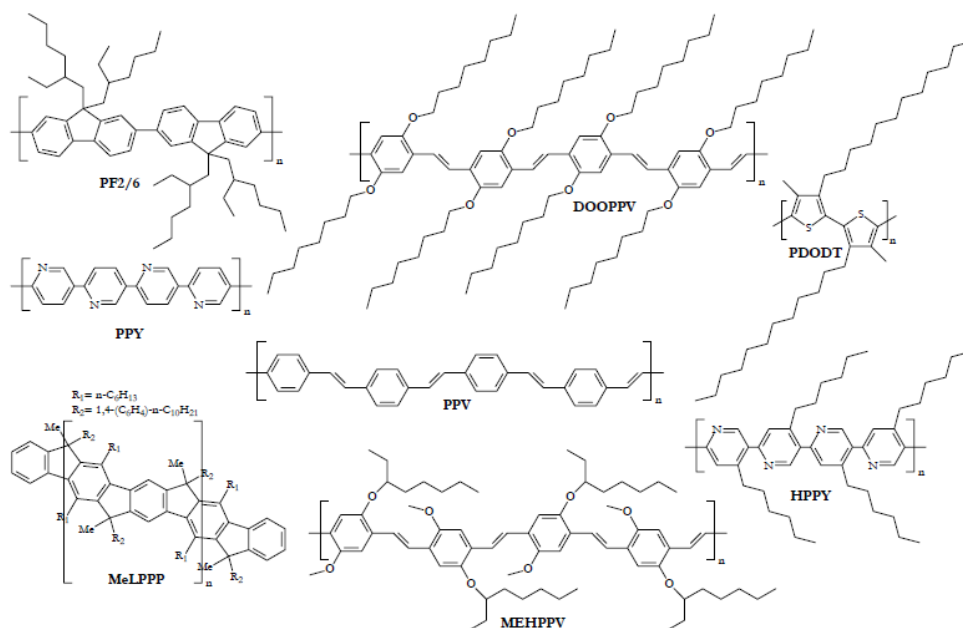


Figura 1: Famílias de polímeros conjugados mais estudados: poli(p-fenileno vinileno)s (PPV, MEHPPV e DOOPPV), polifluorenos (PF2/6 e MeLPPP), politiofenos (PDODT), polipiridinas (PPY e HPPY). Adaptado da Ref. ⁴.

A unidade monomérica com propriedade de luminescência do polímero estudado nesse trabalho é um tiofeno, apresentado na Figura 2.a. O máximo de absorção do tiofeno é em aproximadamente 232 nm.⁶ O polímero estudado nesse trabalho é o Poly-3-Diethyl-butylsulfonate-hexyl-thiophene (P3DEBAHT), cuja estrutura se encontra na Figura 2.b e possui um máximo de absorção em aproximadamente 450nm.

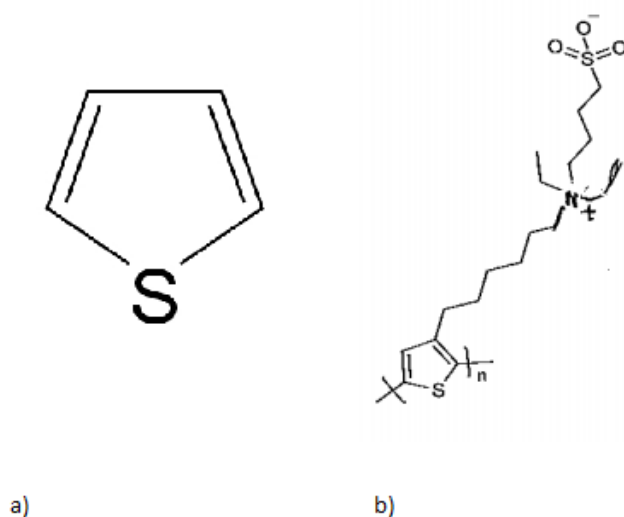


Figura 2: a) estrutura do monômero tiofeno. b) estrutura do P3DEBAHT

Como pode-se observar na estrutura molecular do polímero, além de sua conjugação ele possui em suas cadeias laterais grupos iônicos. Podemos classificar tal material como um polieletrólito-conjugado, um grupo de materiais de grande importância tecnológica que será discutido a seguir.

- **Polieletrólitos-Conjugado**

Polieletrólitos são polímeros que possuem grupos iônicos em sua cadeia e que em água se dissociam formando cadeias poliméricas carregadas. Atualmente há uma grande gama de aplicação desses materiais, tais como trocadores iônicos, emulsificantes, floculantes, coagulantes, etc. Na área científica existem pesquisas em genômica, interações com DNA e proteínas, sistemas auto-montados, optoeletrônica e sensores.⁷

Os polieletrólitos conjugados são polímeros de cadeias carbonicas com eletrons π deslocalizados e com grupos substituintes iônicos. Há um interesse em estudar esses materiais pois somam às várias possíveis aplicações tecnológicas dos polímeros conjugados, a elevada solubilidade em água. Podem-se classificar os CPEs de acordo com a carga das cadeias laterais, ou seja, temos os polieletrólitos conjugados catiônicos, os aniônicos e os que possuem tanto cargas positivas quanto negativas, os zwitteriônicos. O polímero em estudo, P3DEBAHT, é um zwitterionico pois temos um grupo amônio quaternário (NR_4^+) e um grupo sulfonato (SO_3^-) nas suas cadeias laterais ligadas ao tiofeno. A vantagem de se ter um CPE deste tipo é que, enquanto nos catiônicos e nos aniônicos o contraíon modula o comportamento da cadeia, neste pode-se evitar esse efeito eliminando o contraíon.⁸

As possíveis aplicações dos polieletrólitos conjugados são em fotovoltaicos orgânicos, sensores químicos e biológicos. Os sensores biológicos podem identificar uma série de moléculas de interesse, tais como ions, sacarídeos, proteínas, enzimas, DNA e agentes patogênicos. Há também estudos na identificação de moléculas na área ambiental, alimentar e drogas. Podem-se identificar essas moléculas por supressão de fluorescência dos CPEs, por transferência de energia do tipo Förster e por mudanças conformacionais da cadeia. Outras aplicações possíveis é o monitoramento de agregação de proteínas com o auxílio de CPEs e o uso destes como transportadores de cargas em LEDs.⁹

Os polieletrólitos conjugados, mesmo em água não são completamente solúveis, normalmente há a formação de agregados que alteram significativamente as suas propriedades físico-químicas. É fundamental compreender esses processos de agregação das cadeias poliméricas para poder controlar a agregação das cadeias dependendo da aplicação desejada. Duas possíveis maneiras de reduzir a agregação dos CPEs é alterando a

polaridade com o uso de cosolvente e o uso de surfactantes, que através da interação hidrofóbica e/ou electrostática com o CPE o envolve em micelas.

- **Surfactantes**

O termo surfactante vem do conceito de agente ativo de superfície (*surface active agent*), pois esse tipo de material possui a propriedade de absorver em superfícies e interfaces. Uma interface é a fronteira entre duas fases imiscíveis e uma superfície é uma interface onde uma dessas duas fases é gasosa. O comportamento desses materiais ocorre devido à redução da energia livre entre as fronteiras dessas duas fases. Um surfactante é uma molécula anfifílica, ou seja, possui uma cadeia apolar hidrofóbica e uma cabeça com um grupo polar hidrofílico.

A adição de surfactantes em água reduz a tensão superficial (energia livre da interface por unidade de área) desta até atingir um limite. Este limite ocorre quando a superfície está coberta do surfactante e se inicia a formação de agregados no volume da solução, chamados de micelas. A formação de micelas ocorre para que as cadeias hidrofóbicas do surfactante não entrem em contato com o solvente polar, normalmente água, reduzindo a energia livre do sistema. Os surfactantes nas micelas não contribuem para a redução da tensão superficial na interface.

A concentração em que se começa a formar as micelas é denominada concentração micelar crítica (CMC) e é uma característica importante do surfactante. Nas micelas, os grupos hidrofóbicos são voltados para o seu interior interagindo uns com os outros e a cabeça polar é voltada para o exterior, interagindo com o solvente polar. Há também micelas que são invertidas, no caso de solventes apolares.¹⁰

A adição de surfactantes em solução de um CPE acarreta em mudanças conformacionais e alterações nas interações intracadeias destes. Suas interações podem ter dois comportamentos diferentes: o polieletrólito pode ser incorporado dentro das micelas do surfactante, isolando a molécula polimérica, ou, bem abaixo da CMC há a neutralização de cargas e a formação de agregados mistos. Normalmente a diferença da CMC entre o surfactante puro e na presença do polieletrólito é muito baixa, porém há uma mudança clara nas propriedades fotofísicas do CPE, tais como bandas de absorção mais estreitas, deslocamentos nos máximos de absorção e emissão para o azul, aumento do rendimento quântico e do tempo de vida.

As propriedades dos surfactantes que influenciam na formação de agregados com o CPE e suas alterações de fotoluminescência são o tamanho da cadeia, que podem interagir com as caudas apolares dos CPEs e a carga de ambos. Caso tenham cargas iguais pois, interações eletrostáticas são repulsivas e se as cargas forem diferentes, estas são atrativas.¹¹

Procedimento experimental

Os polímero estudado nesse projeto é o Poly-3-Diethyl-butylsulfonate-hexyl-thiophene (P3DEBAHT). Durante os experimentos, foram utilizadas duas amostras com massas moleculares diferentes ($M_n=23.400 \text{ g.mol}^{-1}$ e $11.500 \text{ g.mol}^{-1}$). Os estudos de caracterização em água como solvente demonstraram que suas propriedades fotoluminescentes são semelhantes.

Todos os surfactantes foram utilizados do modo como chegaram do fabricante, sem tratamento prévio, exceto a cocoamidopropil betaína (CAPB). No caso do surfactante cocoamidopropil betaína (CAPB) foram feitas extrações com solvente para a precipitação do sal presente na amostra. O surfactante anfifílico dimiristoilfosfatidilcolina (DMPC, do inglês *2-Dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphocholine*) foi previamente dissolvido em clorofórmio e metanol. Posteriormente, foi evaporado até a completa remoção do solvente e adicionou-se sobre o sólido o mesmo volume de água para que se mantivesse a concentração. A amostra foi mantida em ultrassom por 45 minutos. O polivinil álcool (PVA) e os demais surfactantes utilizados, pentaetilenoglicol monododecil éter ($C_{12}E_5$), dodecil sulfato de sódio (SDS), tetradecil sulfato de sódio (STS), octil sulfato de sódio (SOS), brometo de octil trimetilamônio (OTAB), brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e cloreto de dodecil trimetilamônio (DTAC), foram apenas dissolvidos em água por forma a atingir a concentração desejada. As estruturas do PVA e dos surfactantes se encontram na Figura 3.

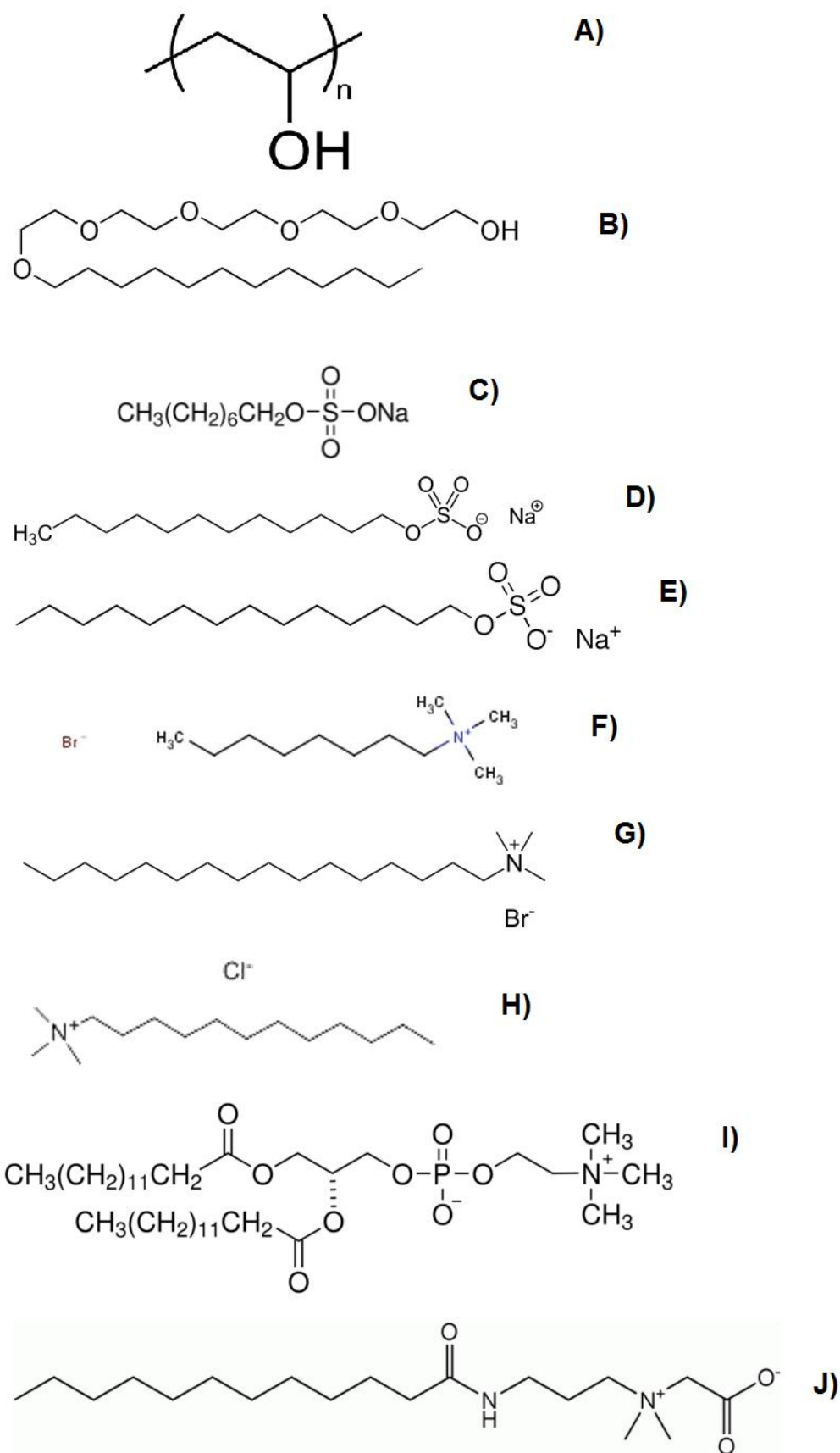


Figura 3: Estrutura do polímero sintético hidrossolúvel **A)** Álcool Polivinílico (PVA) e dos surfactantes utilizados: **B)** Pentaethylene glycol

monododecyl ether (C₁₂E₅) ; **aniônicos: C)** dodecil sulfato de sódio (SDS), **D)** tetradecil sulfato de sódio (STS), **E)** octil sulfato de sódio (SOS) ; **catiônicos: F)** brometo de octil trimetilamônio (OTAB), **G)** brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), **H)** cloreto de dodecil trimetilamônio (DTAC); **zwiteriônicos: I)** dimiristoilfosfatidilcolina (DMPC) e **J)** cocoamidopropil betaína (CAPB).

Todas as soluções de polímeros usadas nesse trabalho foram feitas com água Milipore Mili-Q, mantidas no escuro para se evitar a degradação e e utilizadas no mesmo dia. As soluções de surfactante também foram feitas com água Milipore Mili-Q.

- **Espectroscopia UV/Visível.**

As medidas de absorvância e fluorescência foram feitas em uma cuvete de quartzo de quatro faces com um caminho óptico de 1cm. Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrometro de absorção Shimadzu UV-2100 e um espectrometro de fluorescência Jobin-Ivon SPEX Fluorolog 3-22.

As soluções de polímero para os cálculos do rendimento quântico foram de aproximadamente 6,4E-7 mol.L⁻¹ e as soluções para a observação da interação polímero surfactante possuíam uma concentração de polímero de aproximadamente 1,3E-6 mol.L⁻¹.

Os rendimentos quânticos de fluorescência foram determinados a partir da equação 1, que relaciona o rendimento quântico pré-definido de um padrão com o material em estudo. Utilizou-se como referência o α -5 (α -pentatienol) em metilciclohexano o qual apresenta rendimento quântico de fluorescência igual 0,33.¹²

$$\phi_F = \frac{\int I(\lambda)^{comp} d\lambda}{\int I(\lambda)^{ref} d\lambda} \cdot \frac{D.O_{ref}}{D.O_{comp}} \cdot \frac{n_{ref}^2}{n_{comp}^2} \cdot \frac{f_{des}(comp)}{f_{des}(ref)} \cdot \phi_F(ref) \text{ (Equação 1)}^{13}$$

Onde $\int I(\lambda)^x d\lambda$ é a área do espectro de emissão de fluorescência do composto (comp) e da referência (ref), n_x são os índices de refração dos solventes, $f_{des}(x)$ é o fator de desarejamento e $\phi_F(ref)$ é o rendimento quântico do padrão utilizado. Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos nas mesmas condições experimentais, ou seja, mesma densidade optica ($D.O_{ref} = D.O_{comp}$) e mesmo comprimento de onda de excitação.

- **Condutividade elétrica**

As resistências elétricas das soluções foram obtidas com o condutivímetro Wayne-Kerr modelo 4265 Automatic LCR meter à 1 kHz. A adição de alíquotas de surfactantes foi feita de 3 em 3 minutos e registrada a resistência. A temperatura foi controlada por um banho termostático e foram feitas a 25°C, com exceção das soluções em que foi avaliado o efeito da temperatura.

Resultados e Discussão

Caracterização do polímero

Na Figura 4 tem-se o espectro de absorção e de emissão de fluorescência com excitação a 445 nm do polímero P3DEBAHT em água. A baixa sobreposição das bandas de absorção e emissão nos indica que antes que o polímero sofra decaimento radiativo, existe perda de energia por processos não-radiativos pela mudança da conformação do polímero.

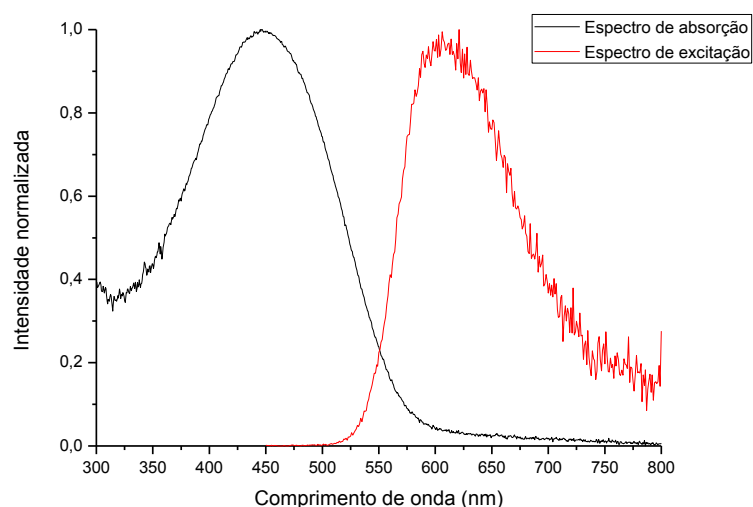


Figura 4: Espectro de absorção e emissão de fluorescência com excitação em 445 nm do P3DEBAHT em água.

Na faixa de concentração entre $3,8\text{E-}7$ e $1,3\text{E-}6 \text{ mol.L}^{-1}$ foi observado que o polímero respeita a lei de Beer-Lambert (Figura 5). Através da relação linear entre a absorvância (a 440 nm) e a concentração foi possível obter o coeficiente de extinção molar do polímero P3DEBAHT em solução aquosa ($\epsilon=313734,6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Estudos preliminares revelam que, mesmo a concentrações de polímero muito baixas existe algum grau de agregação, que para concentrações mais elevadas resulta na formação de vesículas em solução aquosa. Na faixa de concentração estudada, pode-se concluir que estes agregados obedecem à lei de Beer-Lambert.

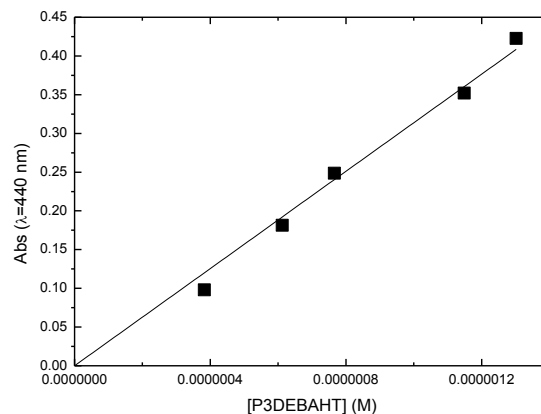


Figura 5: Ajuste da reta da absorvância do polímero em 440nm em função da sua concentração. O coeficiente R^2 próximo de 1 indica que os pontos experimentais obedecem a lei de Beer-Lambert.

Por fim, o rendimento quântico do polímero em água foi obtido utilizando o α -5 como composto de referência. O valor obtido a partir da equação 1 (ver parte experimental) foi de $4,3 \pm 0,2\%$.

Efeito com cosolvente

Uma das maneiras de se alterar a agregação dos polieletrólitos é o uso de um melhor solvente ou de um cosolvente, ou seja, um solvente em que o polímero adote uma conformação expandida, onde as cadeias laterais interagem melhor com este. Essa alteração na conformação se dá pela alteração da polaridade da solução. Como a água é um solvente polar e o dioxano é um solvente com um maior caráter apolar, a mudança nas proporções desses dois solventes altera o balanço das interações hidrofóbicas/hidrofílicas entre o solvente e as cadeias poliméricas. Na Figura 6 temos os espectros de absorção e emissão, os comprimentos de onda de absorção (λ_{max}^{abs}) e emissão (λ_{max}^{ems}) e a intensidade máxima de emissão (I_{max}^{ems}), em função da fração de dioxano.

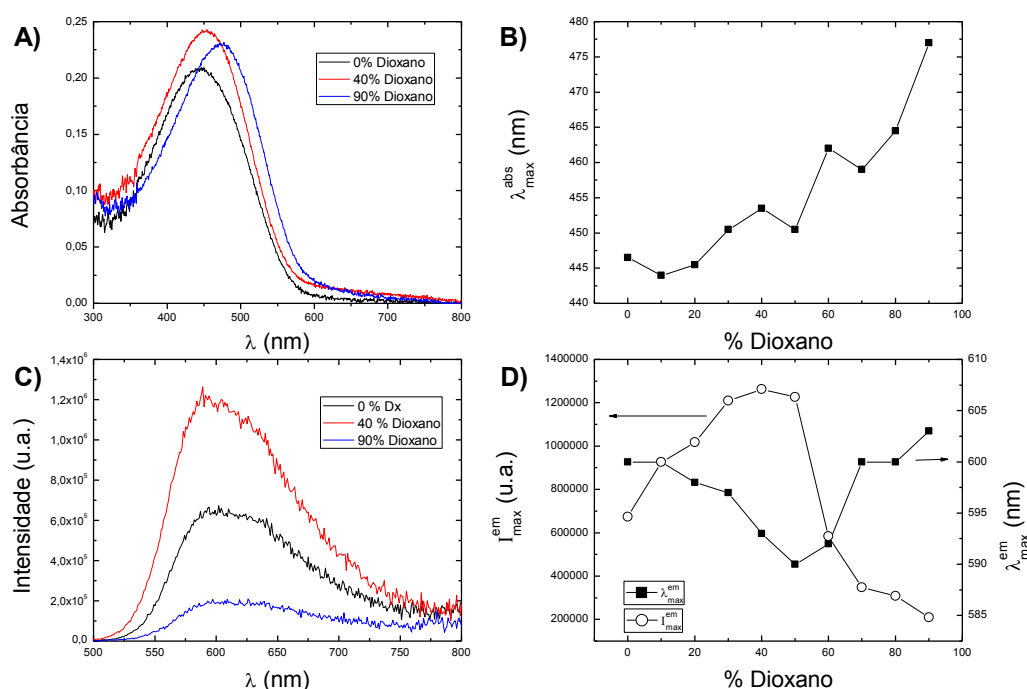


Figura 6: Espectros de A) absorção e C) emissão de fluorescência ($\lambda_{exc} = 445$ nm) P3DEBAHT em diferentes frações de dioxano (v/v, dioxano/água). B) Variação da comprimento de onda de absorção máximo com a percentagem de dioxano na mistura. D) Dependência da intensidade máxima de emissão (I_{max}^{em}) e do comprimento de onda de emissão máximo (λ_{max}^{em}), com a percentagem de dioxano na mistura (v/v, dioxano/água).

A partir dos resultados obtidos pode-se observar que numa mistura com 40-50% dioxano em volume se obtém os melhores resultados de emissão da amostra. Tem-se um deslocamento para o azul de aproximadamente 15 nm da amostra em água para a amostra com essa quantidade de cosolvente. Pode-se observar uma maior absorbância na solução com 40% de dioxano e um deslocamento para o vermelho com o aumento da quantidade desse cosolvente. As soluções com maior intensidade de emissão são aquelas com o menor comprimento de onda do máximo da banda. Existem duas causas que podem provocar este efeito; a primeira com a diminuição do grau de conjugação do polímero e a segunda está relacionada com a desagregação das cadeias poliméricas. A cadeia polimérica atinge uma conformação mais expandida e melhor dissolvida em uma quantidade próxima à essa fração de cosolvente. A diminuição do número de agregados portanto diminui os processos de supressão de fluorescência, aumentando significativamente a intensidade de emissão. A separação das cadeias diminui a deslocalização dos

elétrons π e portanto a conjugação, deslocando o espectro para comprimentos de onda de maior energia.

Estudo com surfactantes

• Análise do perfil dos espectros

O estudo da interação do polímero com surfactante foi feito com quatro grupos de materiais, a maioria deles surfactantes: os não iônicos, os catiônicos, os aniônicos e os zwitteriônicos. O objetivo desse estudo é avaliar a interação do surfactante na formação dos agregados polieletrólito/surfactante e em maiores concentrações, a formação de micelas que envolvessem a cadeia dos polieletrólito. Os vários tipos de surfactantes são utilizados para se analisar a influência da carga e do efeito hidrofóbico na formação desses agregados. Na Figura 7 temos os espectros de emissão normalizados do P3DEBAHT na presença de PVA e dos vários surfactantes estudados, todos eles acima da CMC^{14,15,16}.

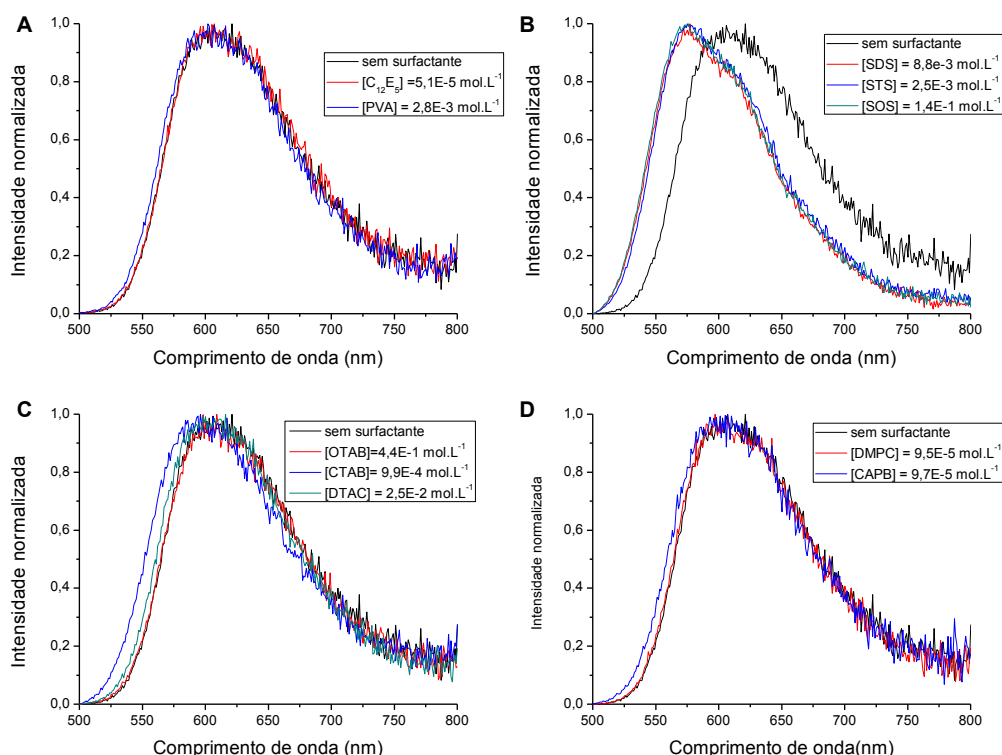


Figura 7: Espectros de emissão normalizados do polímero P3DEBAHT em solução aquosa na presença de: **A)** surfactante não-iônicos ($C_{12}E_5$) e PVA, **B)** surfactantes aniônicos, **C)** surfactantes catiônicos, **D)** surfactantes zwitterionicos. Os espectros de excitação foram obtidos com excitação a 445 nm.

Pode-se observar a partir dos espectros normalizados apresentados na Figura 7 que os que o grupo de surfactantes no qual se obtém uma mudança mais significativa no comprimento de onda de emissão são os surfactantes aniônicos. Nesse grupo de surfactantes é possível observar um deslocamento do máximo do espectro de emissão para o azul de aproximadamente 34 nm, além da formação de um ombro na banda, centrado próximo do máximo de emissão do polímero sem o surfactante. A título de ilustração, se analisarmos os espectros do SDS na Figura 8, aumentando a concentração de surfactante é possível observar um aumento da intensidade da banda centrada em 574 nm até se atingir a CAC. Pode-se observar o mesmo comportamento nos outros dois surfactantes aniônicos.

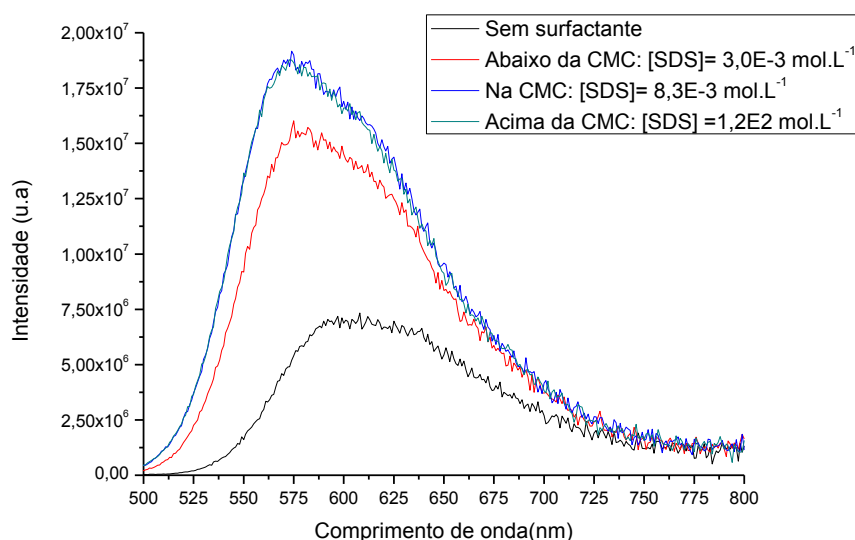


Figura 8: espectros de emissão do P3DEBAHT em solução aquosa com diferentes concentrações de SDS. Espectro obtido com excitação a 445nm.

No caso dos surfactantes catiónicos de maior cadeia alquílica (DTAC e CTAB) também é possível observar um deslocamento do espectro de emissão para menores comprimentos de onda de emissão (Figura 7C); no OTAB o deslocamento é praticamente nulo. O mesmo se pode observar no caso do PVA, C₁₂E₅, DMPC e CAPB. Estes surfactantes alteraram pouco o perfil do espectro e a intensidade de emissão, assim os seus resultados mais detalhados serão omitidos desse trabalho.

- **Análise da intensidade dos espectros em função da concentração de surfactante**

Obteve-se os espectros de emissão do polímero P3DEBAHT (concentração constante) variando a concentração em torno da CMC para se observar se a

interação polímero/surfactante alterava de alguma maneira o seu valor. O resultado da variação de intensidade de emissão em função da concentração de surfactante se encontra na Figura 9.

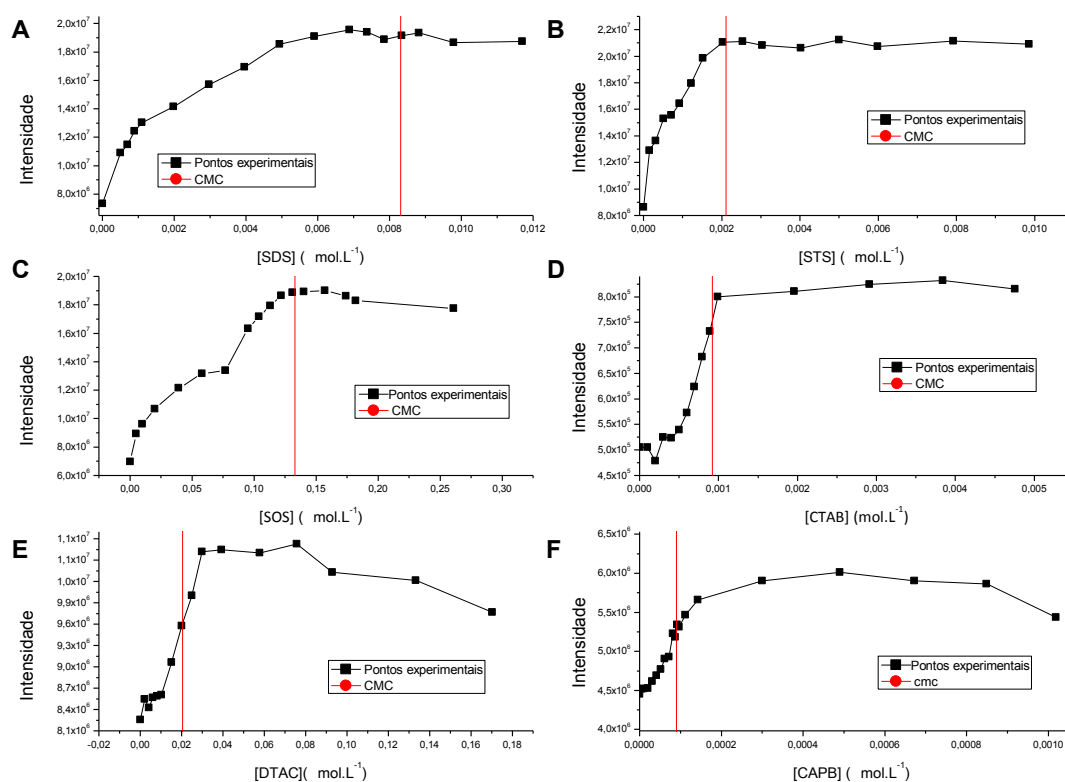


Figura 9: Intensidade máxima de emissão em função da concentração de surfactante: **A)** dodecil sulfato de sódio (SDS), **B)** tetradecil sulfato de sódio (STS), **C)** octil sulfato de sódio (SOS); **D)** brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), **E)** cloreto de dodeciltrimetilamônio (DTAC); **F)** cocoamidopropil betaína (CAPB). Em todos os sistemas o comprimento de onda de excitação foi de 445 nm e a concentração do polímero se manteve e aproximadamente constante.

O SDS foi o único surfactante que apresentou uma estabilização no máximo de intensidade do polímero distante da sua CMC. Com todos os outros surfactantes o alcance máximo de intensidade de emissão é próximo da concentração micelar crítica. Nos resultados obtidos para o SDS e o octil sulfato de sódio (SOS) fica evidente que se tem duas quebras no comportamento da curva. No caso do SDS tem-se uma quebra aproximadamente 1E-3 mol.L⁻¹ e outra em 5E-3 mol.L⁻¹; no SOS tem-se uma quebra aproximadamente 8E-2 mol.L⁻¹ e outra em 0,12 mol.L⁻¹. A primeira quebra nesse comportamento pode ser atribuída à concentração de agregação crítica (CAC) entre o polímero e o surfactante, enquanto a segunda ocorre para valores próximos da CMC do surfactante.

Os valores das CAC dos surfactantes catiónicos e do CAPB foram determinados através da inflexão das curvas da Figura 7, e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Concentração micelar crítica do surfactante (CMC) em solução aquosa e concentração de agregação crítica (CAC) dos sistemas P3DEBAHT/surfactante.

Sistema	CMC ¹⁰ (mol.L ⁻¹)	CAC (mol.L ⁻¹)
Água	---	---
Octil sulfato de sódio (SOS)	0,133	8E-2 0,12
Dodecil sulfato de sódio (SDS)	8,3E-3	1E-3 5E-3
Tetradecil sulfato de sódio (STS)	2,1E-3	2E-3
Cloreto de dodeciltrimetilamônio (DTAC)	2,03E-2	0,0196
Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB)	9,2E-4	7,5e-4
Cocamidopropyl Betaine (CAPB)	9E-5 [#]	8,1e-5

#Referência 15

De um modo genérico, o aumento da intensidade de emissão do polímero conjugado nos indica que há a interação entre o polímero e o surfactante que resulta acima da concentração de agregação crítica na formação de agregados P3DEBAHT/surfactante. Dos resultados dos surfactantes apresentados na Figura 9, verifica-se que os surfactantes aniônicos SDS, SOS, STS, DTAB, CTAB e CAPB provocaram um aumento da intensidade de emissão de fluorescência do polímero, assim como um desvio dos espectros de emissão para o azul (Figura 7), sendo estes efeitos mais evidentes nos surfactantes aniônicos do que nos restantes. Uma possível explicação para este fato pode estar na estrutura dos monômeros do polímero. Na sua estrutura química o grupo anionico das cadeias laterais encontra-se mais próximo da cadeia conjugada do que o grupo cationico. No caso dos surfactantes com uma cabeça polar positiva ou negativa, a interação com as cadeias laterais do polímero resultada do balanço entre as forças eletrostáticas atrativas e repulsivas. No caso dos surfactantes aniônicos as interações eletrostáticas atrativas irão ocorrer com o grupo carregado positivamente, enquanto as cabeças polares dos surfactantes catiónicos irão interagir com os grupos SO_3^- que se encontram mais afastados da cadeia conjugada. Desta forma, os surfactantes aniônicos nos complexos polímero/surfactante encontram-se mais próximos da cadeia conjugada do polímero do que os surfactantes catiónicos e

portanto induzem maiores alterações nas propriedades fotofísicas deste polímero do que os surfactantes catônicos.

- **Rendimento quântico de fluorescência**

O rendimento quântico do polímero e do sistema polímero/surfactante foi obtido a partir do padrão α -5 (α -pentatíofeno) em solução de metilciclohexano e utilizou-se a equação 1 para se determinar o valor. As medidas foram feitas em triplicata e todos os sistemas com surfactante utilizou-se uma concentração acima e próxima de sua CMC. Na Tabela 2 se encontra o valor de rendimento quântico (ϕ_F) obtido e o seu respectivo desvio padrão.

Tabela 2: Rendimento quântico de fluorescência (ϕ_F) do polímero em água e em soluções de surfactante.

Sistema	Concentração do surfactante	ϕ_F (%)
Água	--	4,3 \pm 0,2
Octil sulfato de sódio (SOS)	1,4E-1	7,4 \pm 0,8
Dodecil sulfato de sódio (SDS)	1,0E-2	11,3 \pm 1,2
Tetradecil sulfato de sódio (STS)	3,4E-3	6,6 \pm 0,3
Cloreto de dodeciltrimetilamônio (DTAC)	2,4E-2	2,3 \pm 0,4
Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB)	1,0E-3	3,3 \pm 0,3
Cocamidopropyl Betaine (CAPB)	1,1E-4	5,4 \pm 0,6

Novamente a partir dos resultados obtidos, os surfactantes aniônicos são aqueles que possuíram valores de ϕ_F mais elevados. O SDS foi aquele que se obteve o maior valor de ϕ_F , seguido do SOS e do STS. Não há uma relação direta entre o aumento do rendimento quântico e o tamanho da cadeia hidrofóbica do surfactante, uma vez que temos que os rendimentos quânticos respeitam a seguinte ordem de tamanho de cadeia: 12>8>14. Há um efeito claro no efeito de carga do surfactante, uma vez que todos os resultados expressivos foram obtidos com surfactantes aniônicos, ou seja, que possuem carga negativa. No caso dos surfactantes catônicos houve uma diminuição no rendimento quântico. Ainda não temos explicação para esta observação, que deve ser estudada em trabalhos futuros.

Condutividade elétrica

Para cada sistema em estudo foram feitos três experimentos: 1) A adição de alíquotas de solução de surfactante em uma solução inicial de P3DEBAHT em água; 2) a adição das mesmas alíquotas do experimento 1, porém de água, em uma solução inicial do P3DEBAHT em água de mesma concentração que a primeira e 3) a adição de uma solução de surfactante em um volume inicial de água. O experimento 2 foi feito para a correção dos valores de condutividade do experimento 1. A correção foi feita pela subtração da condutividade dos valores dos pontos experimentais de 2 dos pontos experimentais de 1. O experimento 3 é um controle para se analisar se os resultados obtidos são relativos apenas ao surfactante ou se o polieletrólito interfere no sistema em estudo.

Na Figura 10 tem-se os experimentos com o surfactante SDS em concentrações a baixo e a cima da CMC ($CMC = 8,3E-3 \text{ mol.L}^{-1}$) e para três concentrações de polímero diferentes: $6,16E-5 \text{ mol.L}^{-1}$ (A), $2,48E-5 \text{ mol.L}^{-1}$ (B) e $1,24E-4 \text{ mol.L}^{-1}$ (C). A determinação das CMCs dos sistemas estudados foram feitas com o ajuste de duas retas e com o ajuste de uma sigmoideal da primeira derivada dos resultados. Os valores obtidos pelos dois métodos são muito semelhantes e nesse trabalho são apresentados na Tabela 2, apenas aqueles do ajuste de duas retas. Na Tabela 3 encontram-se também os valores do grau de ionização (α) (obtido pela razão entre o coeficiente angular das duas retas ajustadas) e as energias livres de Gibbs padrão de micelização (ΔG_{mic}^0). Estas foram obtidas pela equação 2:

$$\Delta G_m^0 = (2 - \alpha) RT \cdot \ln X \quad (\text{Equação 2})^{17}$$

onde R é a constante dos gases ideais, T a temperatura absoluta e X é a concentração micelar crítica ou concentração de agregação crítica, em fração molar, para o sistema na ausência ou presença de surfactante, respectivamente.

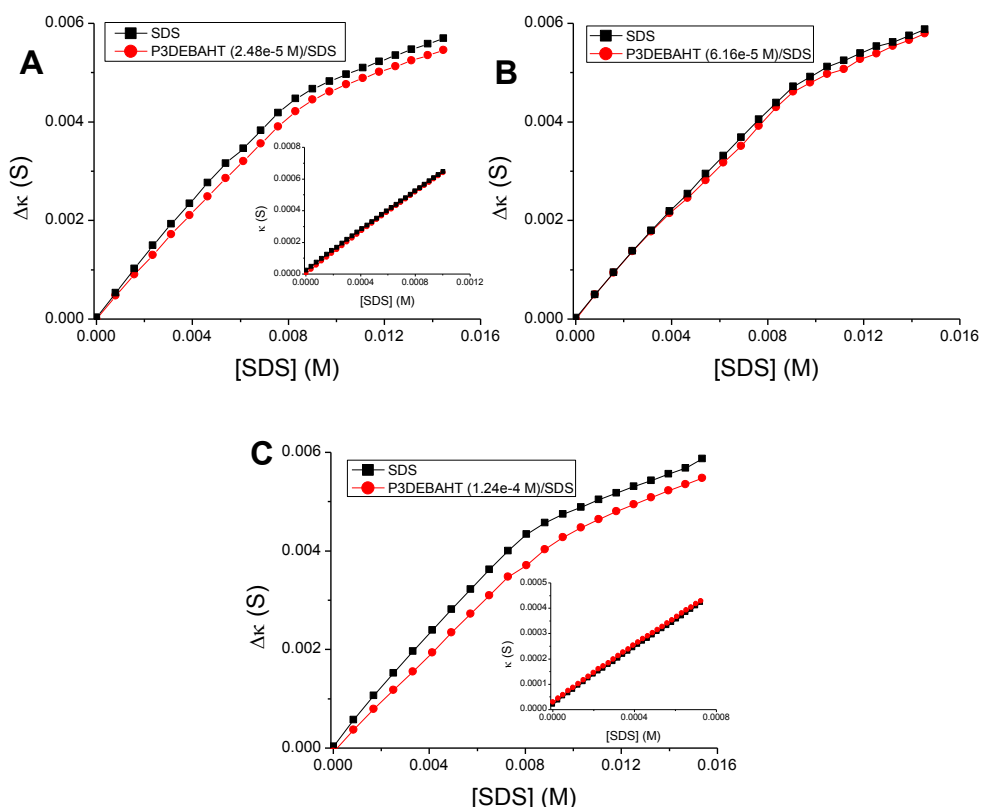


Figura 10: Variação da condutividade eléctrica ($\Delta\kappa = \kappa_{\text{P3DEBAHT/SDS}} - \kappa_{\text{P3DEBAHT}}$) com a concentração de SDS na ausência e presença de polímero P3DEBAHT, à temperatura de 25 °C. As concentração de P3DEBAHT em solução é: A) 2,48E-5 mol.L⁻¹, B) 6,16E-5 mol.L⁻¹, C) 1,24E-4 mol.L⁻¹. Nas Figuras A) e C) encontra-se também representada a dependência da condutividade eléctrica para concentrações de SDS inferiores à sua CMC.

Tabela 3: Valores obtidos de CMC, α e $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$ do surfactante SDS para diferentes concentrações de P3DEBAHT À 25°C.

[P3DEBAHT] (M)	T (°C)	cmc (mM)	α	$\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$ / (kJ/mol)
SDS/H ₂ O	25	8,26 (±0,11)	0,30 (±0,11)	-37,13 (±0,06)
SDS/H₂O/P3DEBAHT (0,025mM)	25	9,08 (±0,13)	0,31 (±0,14)	-36,45 (±0,06)
SDS/H ₂ O	25	8,24 (±0,1)	0,39 (±0,23)	-35,27 (±0,05)
SDS/H₂O/P3DEBAHT (0,0616 mM)	25	9,28 (±0,36)	0,39 (±0,60)	-34,40 (±0,08)
SDS/H ₂ O	25	8,44 (±0,37)	0,33 (±0,75)	-36,40 (±0,19)
SDS/H₂O/P3DEBAHT (0,124 mM)	25	9,96 (±0,2)	0,39 (±0,28)	-34,40 (±0,08)

De um modo geral a CMC do sistema polímero/surfactante aumenta ligeiramente com o aumento da concentração do polímero. Por outro lado, comparativamente com a CMC do surfactante em solução aquosa, a CMC na presença de polímero é ligeiramente superior. Examinando a variação da

condutividade eléctrica na gama de concentrações a baixo da cmc do SDS, ou seja, variando a concentração de surfactante entre 0 M e ~8 mM (ver Figuras 10 A e 10 C), observou-se uma variação linear com a concentração de SDS, muito semelhante à observada para o sistema na ausência de polímero. Não se observou uma quebra de comportamento linear antes da CMC que nos experimentos de fluorescência podia se observar e era atribuído a concentração de agregação crítica (CAC). Os valores de α e ΔG_{mic}^0 também variam pouco de um sistema para outro. Comparativamente ao sistema na ausência de polímero, ΔG_{mic}^0 apresenta valores ligeiramente inferiores em termos absolutos.

Na Figura 11 temos o efeito da temperatura em sistemas P3DEBAHT/SDS com o polímero em concentrações próximas de $6E-5 mol.L^{-1}$ e os valores de CMC, α e ΔG_{mic}^0 obtidos encontra-se na Tabela 4.

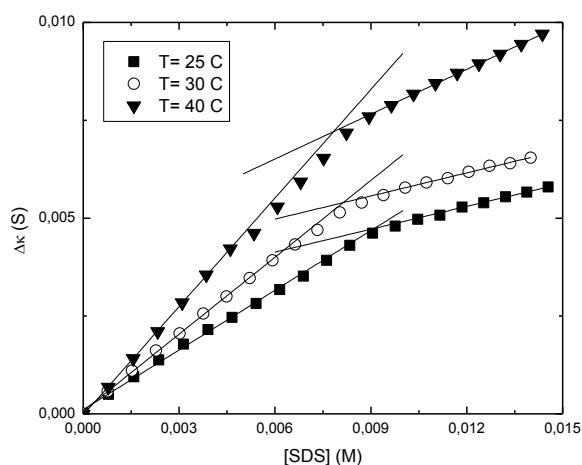


Figura 11: Condutividade elétrica ($\Delta\kappa = \kappa_{P3DEBAHT/SDS} - \kappa_{P3DEBAHT}$) do sistema P3DEBAHT/SDS com a concentração do surfactante em torno da sua CMC e a concentração do polímero próxima de $6E-5 mol.L^{-1}$.

Tabela 4: Valores obtidos de CMC, α e ΔG_{mic}^0 do surfactante SDS em solução de P3DEBAHT em água para diferentes temperaturas.

[P3DEBAHT] (M)	T (°C)	cmc (mM)	α	ΔG_{mic}^0 / (kJ/mol)
SDS/H ₂ O	25	8,24 ($\pm 0,1$)	0,39 ($\pm 0,23$)	-35,27 ($\pm 0,05$)
SDS/H₂O/P3DEBAHT (0,0616 mM)	25	9,28 ($\pm 0,36$)	0,39 ($\pm 0,60$)	-34,40 ($\pm 0,08$)
SDS/H ₂ O	30	8,19 ($\pm 0,45$)	0,38 ($\pm 1,4$)	-35,33 ($\pm 0,23$)
SDS/H₂O/P3DEBAHT (0,0659 mM)	30	8,14 ($\pm 0,25$)	0,30 ($\pm 0,53$)	-37,19 ($\pm 0,13$)
SDS/H ₂ O	40	9,67 ($\pm 0,4$)	0,36 ($\pm 1,16$)	-33,12 ($\pm 0,23$)
SDS/H₂O/P3DEBAHT (0,0628 mM)	40	7,87 ($\pm 0,1$)	0,41 ($\pm 0,24$)	-34,96 ($\pm 0,05$)

Dos resultados obtidos, pode-se observar que a CMC do sistema polímero/surfactante diminui com o aumento da temperatura. A condutividade elétrica também é maior com o aumento da temperatura e os valores de α e ΔG_{mic}^0 variam pouco. No entanto, com o aumento da temperatura os valores de ΔG_{mic}^0 tornam-se mais negativos comparativamente com o SDS em solução aquosa, parecendo indicar que o aumento da temperatura favorece a interação polímero/SDS.

Para o sistema cocamidopropil betaína/P3DEBAHT obteve-se uma relação linear entre κ e a concentração de CAPB (Figura 12A). O ligeiro aumento da condutividade do sistema resulta provavelmente do aumento da viscosidade à medida que se vão formando os complexos, uma vez que os surfactante zwitteriônicos não alteram a força iônica do meio devido à ausência de contraíons.

No caso do sistema P3DEBAHT/CTAB o comportamento é semelhante ao observado com o uso de SDS, ou seja, não houve uma alteração significativa da CMC do sistema surfactante/água para o surfactante/polímero (ver Figura 12B e Tabela 5).

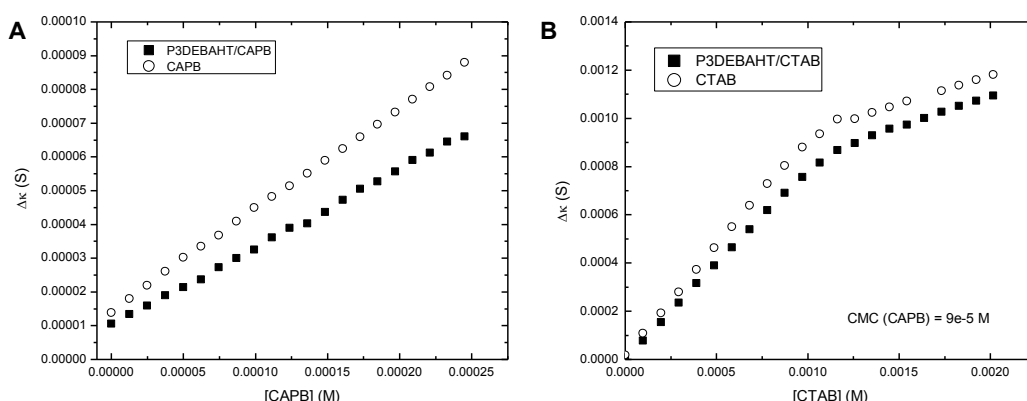


Figura 12: Condutividade elétrica do sistema: **A**) P3DEBAHT/cocamidopropil betaína à 25°C com a concentração do surfactante em torno da sua CMC e concentração do polímero de 1,21E-4 mol.L⁻¹ e **B**) P3DEBAHT/CTAB à 25°C com a concentração do surfactante em torno da sua CMC e concentração do polímero de 3,5E-5 mol.L⁻¹.

Tabela 5: Valores obtidos de CMC, α e ΔG_{mic}^0 do surfactante CTAB para diferentes concentrações de P3DEBAHT À 25°C.

[P3DEBAHT] (M)	T (°C)	cmc (mM)	α	ΔG_{mic}^0 / (kJ/mol)
C ₁₆ TAB/H ₂ O	25	1,02 (±0,01)	0,27 (±0,62)	-44,72 (±0,04)
C ₁₆ TAB/H ₂ O/P3DEBAHT (0,121 mM)	25	1,09 (±0,02)	0,32 (±2,06)	-43,15 (±0,06)

Conclusões

Os resultados dos experimentos realizados nesse trabalho nos permite concluir que entre surfactantes estudados, os aniônicos são aqueles que melhor interagem com o P3DEBAHT, provavelmente desfazendo os agregados do polímero formados em solução aquosa. O dodecil sulfato de sódio foi o surfactante que obteve resultados mais expressivos em todos os experimentos, ou seja, maiores rendimentos quânticos de fluorescência e maiores desvios para o azul.

Com os espectros de fluorescência analisou-se o comportamento do polímero em diferentes concentrações de surfactante. Foi possível observar a alteração do comportamento entre antes e depois da CMC e no caso do dodecil sulfato de sódio e do octil sulfato de sódio, também da CAC. O SDS também teve o melhor resultado de rendimento quântico.

Nos experimentos de condutividade elétrica, foi possível determinar os valores de CMC, α e ΔG_{mic}^0 , para os sistemas com surfactantes iônicos, onde se estudou o efeito da concentração de polímero e o efeito da temperatura. Os resultados obtidos parecem indicar que a interação polímero/surfactante não resulta de interações electrostáticas.

Trabalhos futuros devem concentrar no estudo das estruturas dos agregados entre o P3DEBAHT e surfactantes, em particular surfactantes aniônicos. Também seria importante ver os efeitos de surfactantes nos tempos de vida de fluorescência.

Referências

- 1- Stevens, Malcolm P. Polymer Chemistry: An Introduction. 3ª Edição. New York : Oxford University Press, 1999.
- 2- Valeus, Bernard. Molecular Fluorescence, 1ª Edição, Weinheim (Federal Republic of Germany): WILEY-VCH, 2001,p20-23.
- 3- R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Logdlund ;W. R. Salaneck. Electroluminescence in conjugated polymers, NATURE, vol. 397, p.121-128, jan/1999. **DOI:** 10.1038/16393.
- 4- Melo, J.S.S., Pina, J. , Burrows H. D. IV.1 -Estados excitados em Polímeros Conjugados. In: Melo, J.S.S., Moreno, M.J., Burrows, H. D., Gil, M. H. Química dos Polímeros. Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2004. p.407-460
- 5- Cataldo, S., Pignataro, B. Polymeric Thin Films for Organic Electronics: Properties and Adaptive Structures. MATERIALS, vol.6 , p1159-1190, mar/2013. **DOI:** 10.3390/ma6031159
- 6- Knowitall AnyWare- Spectral searching made easy: espectro do tiofeno. Disponível em: <<https://www.knowitallanyware.com/#recordView?q=UV-Vis%20thiophene&sa=0&tid=3143307260&gid=16270&hlidx=0&hlid=3342817928>> Acesso em: 13/05/2013.
- 7- Hostnik, G. , Vlachy, V. , Bondarev, D., Vohlidal, J., Cerar, J. UV/Vis Study of the Alkali Salts of Poly(thiophen-3-ylacetic acid) in Water. ACTA CHIMICA SLOVENICA; vol.59, p 571-581, 2012.
- 8- Pu, K., Wang, G. Liu B. Design and synthesis of conjugated polyelectrolytes. In: Liu, B., Bazan, G. C., Conjugated Polyelectrolytes: Fundamentals and Applications. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, 2013. P. 1-64.
- 9- Liu, B. , Bazan, G. C., Conjugated Polyelectrolytes: Fundamentals and Applications. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, 2013. 418 pag.
- 10-Holmberg, K. , *et al.* , Surfactants and polymers in aqueous solution, Chichester : John Wiley & Sons, 2003. 2ª d.Publicação
- 11-Burrows, H. D. , Knaapila , M. , Fonseca, S. M. , Costa, T., Aggregation properties of conjugated polyelectrolytes. In: Liu, B., Bazan, G. C., Conjugated Polyelectrolytes: Fundamentals and Applications. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, 2013. P. 1-64.
- 12-Becker, R.S., Melo, J.S., Macanita,A.L., Elisei, F. Comprehensive Evaluation of the Absorption, Photophysical, Energy Transfer, Structural, and Theoretical Properties of α -Oligothiophenes with One to Seven Rings, J. Phys. Chem., 100, 18683-18695, 1996.
- 13-Parker, C.A. , Photoluminescence of Solutions. 1968: Elsevier
- 14-Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B. ,Lindman, B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. 2ª Edição. Inglaterra: Wiley, 2003.

- 15-Tzocheva, S.S., Kralchevsky, P.A., Danov, K.D., Georgieva, G.S., Post, A.J. Ananthapadmanabhan, K.P. Solubility limits and phase diagrams for fatty acids in anionic (SLES) and zwitterionic (CAPB) micellar surfactant solutions. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, v.369,p. 274-286, Mar. 2012, DOI: 10.1016/j.jcis.2011.12.036
- 16-Husale, S., Grange, W., Karle, M., Burgi, S.,Hegner, M. Interaction of cationic surfactants with DNA: a single-molecule study. Nucleic Acids Research,Vol. 36, No. 5 1443–1449, 2008, DOI: 10.1093/nar/gkm1146
- 17-Evans, D. F.; Wennerström, H., The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet. Willey-VCH: New York, 1999